

3

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-288183

⑬ Int. Cl.⁴
C 04 B 41/87

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)12月15日

J-7412-4G
P-7412-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐火複合材料の製造法

⑯ 特 願 昭61-131132

⑰ 出 願 昭61(1986)6月6日

⑱ 発 明 者	浅 見 肇	備前市伊部1931
⑱ 発 明 者	杉 本 弘 之	備前市伊部1931
⑱ 発 明 者	浅 倉 寛 行	備前市東片上390
⑲ 出 願 人	品川白煉瓦株式会社	東京都千代田区大手町2丁目2番1号
⑳ 代 理 人	弁理士 佐藤 一雄	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

耐火複合材料の製造法

2. 特許請求の範囲

1. 耐火繊維質成形体に、耐火セラミックスを溶射することを特徴とする耐火複合材料の製造法。

2. ベーパー状もしくはクロス状の耐火繊維質成形体の両表面に、耐火セラミックスを溶射して、耐火セラミックスをマトリックスとし前記耐火繊維を補強材とする耐火複合材料を形成する、特許請求の範囲第1項記載の製造法。

3. ブランケット状、フェルト状もしくはボード状の耐火繊維質成形体の表面に、耐火セラミックスを溶射して、前記成形体の表面に耐火セラミックスの被覆層を形成する、特許請求の範囲第1項記載の製造法。

4. 粉末状耐火セラミックスをプラズマ炎で

溶融して、溶射する、特許請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、耐火複合材料の製造法に関し、種々の耐火材として利用できる耐火繊維含有複合材の製造法に関する。

(従来の技術)

従来、耐火繊維含有複合材を得る方法としては、マトリックスとしての耐火物粉末に耐火繊維の繊維または／および不織布を複合する方法(参照、特開昭59-26982号公報)、アルミナシリカ繊維に合成無機化合物ジルコニアを複合し、また、さらに、この表面に窒化ケイ素のコーティング剤を塗布する方法(参照、特開昭59-78990号公報)、セラミック繊維とセラミック粉末とを無機結合剤で複合し、この複合体と焼結し、また、さらに、その表面にジルコニア粉末を塗布して被覆層を形成する方法(参照、特開昭

60-215582号公報)などがある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、表面をコーティング剤で塗布して液型層を形成する場合、十分な強度を得る為に厚塗りにする必要があり、その結果、全体の重量が増大する問題がある。

また、マトリックスとしてのセラミックスに、ペーパー状またはクロス状の耐火繊維を補強材として複合した薄板状耐火物は、従来の方法によって得ることができない。これは、焼成時に薄板が反るなどの現象が現われるからである。

この発明は、上述の事情に鑑みなされたものであり、その目的とするところは、表面に十分な強度を持ち薄い耐火物層を有する耐火複合材料、およびマトリックスとしてのセラミックスに耐火繊維を補強材として複合した薄板状耐火材を製造することのできる方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、耐火複合材料について種々の試験、研究をした結果、意外にも、セラミック粉末

材料の材質に応じて適宜選択することができる。例えば、クリーン焼成用軽量炉材、あるいは、エレクトロニクス用素子やセラミックス質素子などの製造用基板として用いる場合、素子類との反応防止の観点より珪ルコニア繊維が望ましい。この耐火繊維の成形体の形状は、複合材の用途に応じて種々に変更することができる。そのようなものとして、ボード状、フェルト状、ブランケット状、ペーパー状、クロス状、テープ状、ロープ状、板状、角柱状、円柱状などがある。

耐火繊維質成形体には、繊維以外に、必要に応じて種々の添加剤を含めることができる。その具体例として、耐火原料粉末、結合剤、金属粉、金属繊維などがある。

耐火セラミックスをマトリックスとし耐火繊維を補強材とする耐火複合材料を製造しようとする場合、耐火繊維質成形体はペーパー状またはクロス状であり、その両表面から溶射することが望ましい。この場合、好ましい厚さは1~0.01mmである。これは、1mmを超えると溶射セラミック

を溶射すれば、この発明の目的達成に有効であることを見出しこの発明を完成するに至った。

すなわち、この発明の耐火複合材料の製造法は、耐火繊維質成形体に、耐火セラミックスを溶射することを特徴とするものである。

この発明の好ましい態様として、ペーパー状もしくはクロス状の耐火繊維質成形体の両表面に、耐火セラミックスを溶射して、耐火セラミックスをマトリックスとして前記耐火繊維を補強材とする薄板耐火複合材料を形成することができる。

この発明の別の態様として、ブランケット状、フェルト状もしくはボード状の耐火繊維質成形体の表面に、耐火セラミックスを溶射して、成形体の表面に耐火セラミックスの被覆層を形成することができる。

この発明をより詳細に説明する。

この発明において使用することのできる耐火繊維としては、アルミナシリカ系繊維、アルミナ繊維、珪ルコニア繊維、シリカ繊維、チタン酸カリ繊維などがある。その選択は、所望する耐火複合

スがクロスまたはペーパーと一体化せず複合材が得られ難い。また、0.01mm未満では耐火繊維の補強効果が発現しない。

この発明において溶射材として用いられる耐火セラミックスは、一般的に使用される耐火物原料であり、例えば、アルミナ、珪ルコニア、シリカ、マグネシア、耐火粘土、シャモット、コランダム、ボーキサイト、ミョウバン石、炭化ケイ素、ドロマイト、クロム鉄鉱などがある。この選択は、所望の複合材料の用途・材質に応じて適宜変更することができる。原料の耐火セラミックスは、通常粉末状で使用いられるが、溶射法に応じて種々の形状にすることができる。

この発明において使用される溶射方法としては、ガス式溶射法、アーク式溶射法、プラズマジェット式溶射法、高周波誘導式溶射法などがあり、その実施に最速の溶射法を選んで使用してもよい。例えば、高融点(2700℃)の珪ルコニアを溶射する場合、また、耐火繊維が加熱によって変質し易い場合、プラズマジェット溶射が望ましい。

この発明の製造法において、溶射量は溶射層の厚さがペーパーまたはクロスの厚さの1.5～2倍の範囲になるように、調整することが望ましい。この範囲外では耐火繊維の補強効果が発現しないからである。

また、厚さ1mmを超えるボード、フェルト、ブランケットなどの耐火繊維質成形体の表面に溶射する場合、溶射層の厚さは0.1mm～5mmが望ましい。これは、0.1mm未満では溶射層が薄すぎて製品のハンドリングが困難となるからであり、また、5mmを超えると溶射層の重量が重くなってその自重で成形体を破壊するからである。

(作用)

この発明の製造法において耐火セラミックスが溶射される。この溶射によって耐火セラミックスは、例えばプラズマ炎中で加熱溶融され、この溶融物が成形体表面に衝突して冷却固化する。従って、成形体表面の溶射層は均一かつ緻密であり、従って、薄層であっても強度が大きい。

また、耐火セラミックスの溶融が、耐火繊維成

形体から離れた箇所で行なわれるので、耐火繊維の熱による劣化・損傷が少なくすることができる。

(発明の効果)

この発明の製造法によって次の効果を得ることができる。

(a) 溶射層は薄く且つ緻密であり更に強度が大きく、軽質な耐火繊維質成形体表面に該溶射層を形成させることにより表面のみ緻密且つ補強された軽質な耐火繊維質複合体が得られる。又、ブランケット表面に溶射層を形成させた場合には表面のみ固くその他は軽い綿状の特異な複合体が得られる。

表面に耐火物粉末泥漿を塗布或いは含浸させた後焼成するという従来の方法では、焼成時に表面層が変形する或いは表面層を緻密にすべく焼成温度を高めた場合には、繊維層が結晶化或いは粒成長を起し、強度劣化する。この発明において上述の問題はない。

(b) 厚さ1mm以下の耐火繊維のペーパー又はクロスの表面に耐火原料粉末を溶射して得られ

る耐火繊維質ペーパー又はクロスで補強された薄板複合体は緻密且つ剛性を有する薄板である。従来法即ちペーパー又はクロスに耐火原料粉末の泥漿を塗布或いは含浸した後焼成したものは焼成時に反り、変形が起きる。この発明において、上述の問題点はない。

(c) 繊維質成形体を高温炉の天井材として使用する場合に起られる短繊維の落下、いわゆるボロ振り現象が発生するが、本発明法を実施することによりその様な現象を防止することができる。

(d) 繊維質成形体は、大きな透気性を有し、断熱材として使用する都合、熱風の侵入が起り、断熱性が低下する。本発明の方法を使用すればその様な欠点をも解消できる。

(e) 従って、この発明の製造法によって表面に充分な強度を持ち剛い耐火物層を有する耐火複合材料、およびマトリックスとしてのセラミックスに耐火繊維を補強材として複合した薄板状耐火材を製造することのできる。

(実施例)

以下、本発明による実施例および従来法による比較例によって、この発明を具体的に説明する。

実施例1

ウルコニアファイバーにバインダーとして酢酸ウルコニウムを添加し、真空成形機、300℃で熟処理して調製した。得られた厚さ30mmのウルコニアファイバーボード表面に0.3mm以下のウルコニア粉末をプラズマジェット溶射して表面層のみウルコニアの約1mm且つ見掛け気孔率8%曲げ強度100kg/cmの緻密質層を有するウルコニア繊維質耐火複合体を製造することができた。

比較例1

従来の方法、即ち、0.3mm以下のウルコニア粉末泥漿を1mm厚さまで含浸、その後1750℃で焼成して耐火複合材を製造した。この表面層の気孔率は20%且つ曲げ強度は20kg/cmであった。

実施例2

50mm厚さのウルコニアファイバーブランケッ

トの表面に0.3mm以下のジルコニア粉末をブラズマジェット溶射し、表面層のみ見掛け気孔率5%曲げ強度150kg/cm²のジルコニア硬質被覆層厚さ2mmを形成させた。このジルコニア硬質耐火複合体は表面層2mmのみ硬質でありその他は繊維の特性である綿状の状態を維持したものであった。

実施例3

0.5mm厚さのジルコニアファイバーペーパーの表裏に0.1mm以下のジルコニア粉末をブラズマジェット溶射し、ジルコニアファイバーペーパーとジルコニア粉末とが一体化した0.7mm厚さの複合材を製造した。得られたジルコニア繊維補強基板の物性は、

曲げ強度 : 100kg/cm²

見掛け気孔率 : 9%

最大撓み量 : 20mm

(スパン100mm曲げ強度測定時の破壊時最大撓み量: mm/mm)

比較例2

従来法として0.5mm厚のジルコニアファイバ

ーペーパーに0.1mm以下のジルコニア粉末泥漿を含浸させた後1800℃で焼成し、0.7mm厚さの複合体を試作した。焼成後の試作品は上方に凹型で反っており、平坦な薄板を得ることはできなかった。その物性は

曲げ強度 : 20kg/cm²

見掛け気孔率 : 18%

最大撓み量 : 5mm

であり、実施例3から得られた複合材とは全く異なるものであった。

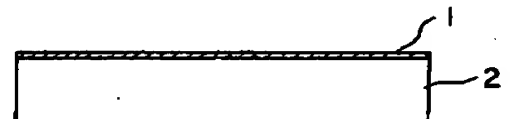
実施例4

アルミナ50%シリカ50%組成のセラミックファイバー50mm厚ブランケット表面に0.3mm以下のアルミナ粉末をガス式溶射法にて溶射し、表面層のみ見掛け気孔率8%曲げ強度130kg/cm²のアルミナ緻密層厚さ3mmを形成させた。このアルミナ表面層を有する実施例2と類似した形態を有するアルミナシリカ質セラミックファイバー複合体は表面層のみ硬質であり、その他は繊維の特性である綿状の状態を維持したものであった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1より得られた複合材料を概略的に示す断面図、第2図は実施例2および4より得られた複合材料を概略的に示す断面図、第3図は実施例3より得られた複合材料を概略的に示す断面図である。

1…溶射層、2…ファイバーボード、3…ブランケット、4…ペーパー状繊維質成形体。



第1図



第2図



第3図

出願人代理人 佐藤 一 雄